

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/18069 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 4/24, FUNK, Guido [DE/DE]; Dürerstrasse 5, 67549 Worms  
C01B 33/193 (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11,  
55234 Flomborn (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf  
dem Köppel II/11, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08636
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. September 2000 (05.09.2000)
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP,  
KR, RU, US, ZA.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 43 166.3 9. September 1999 (09.09.1999) DE
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am  
Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE LANGE, Paulus  
[NL/DE]; Kastanienweg 2, 50389 Wesseling (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPTIMIZED METHOD FOR THE PRODUCTION OF CATALYST SUPPORTS BASED ON SILICA GEL AND  
CHROMIUM CATALYSTS SUPPORTED ON SILICA GEL

(54) Bezeichnung: OPTIMIERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KATALYSATORTRÄGERN AUF DER BASIS  
VON KIESELGEL SOWIE VON KIESELGEL-GETRÄGERTEN CHROMKATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst support and a method for the production of said catalyst support comprising:  
a) production of a 10 to 25 weight % solid (calculated as SiO<sub>2</sub>) containing silicic acid-hydro gels whose particles are essentially  
sphere-shaped; b) extraction of the hydrogel-particles using alcohol until at least 60 % of the water contained in the hydrogel is  
removed, c) drying the hydrogel so obtained, at a temperature of  $\geq 160^{\circ}\text{C}$  at normal pressure and subsequent treatment of said  
hydrogel with an inert carrier gas until the remaining alcohol content is less than 10 weight % (xerogel-formation); d) adjustment of  
said xerogel particle size so obtained to the desired particle size, whereby the hydrogel particle have a particle size of  $\geq 8\text{ nm}$  prior  
to extraction. The invention also relates to a catalyst and a method for the production of said catalyst by loading the catalyst support  
with chromium compounds. The invention further relates to a method for the production of polyolefins using said catalyst.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysatorträger und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysatorträgers,  
umfassend: a) Herstellung eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO<sub>2</sub>) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogels, dessen Part-  
tikel weitgehend kugelförmig sind, b) Extraktion der Hydrogel-Teilchen mit einem Alkohol, bis mindestens 60 % des im Hydrogel  
enthaltenen Wassers entfernt sind, c) Trocknung des erhaltenen Hydrogels, bis bei Temperaturen von  $\geq 160^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck  
unter Verwendung eines inerten Schleppgases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt (Xerogel-Bildung); d) Einstellen der ge-  
wünschten Teilchengröße des erhaltenen Xerogels, worin die Hydrogel-Teilchen vor der Extraktion eine Teilchengröße von  $\geq 8\text{ nm}$   
aufweisen, sowie einen Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators durch Beladung des Katalysatorträgers mit  
einer Chromverbindung. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Einsatz des Katalysators.

WO 01/18069 A1

---

**Optimiertes Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgern auf der Basis von Kieselgel sowie von Kieselgel-geträgerten Chromkatalysatoren**

---

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgel-Katalysatorträgern und Kieselgel-geträgerten Chromoxid-Katalysatoren sowie die entsprechenden Katalysatorträger und Katalysatoren zur Polymerisation von Olefin-Monomeren.
- 10 Polymerisationskatalysatoren, die Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial und Chrom als aktive Komponente enthalten, spielen eine wesentliche Rolle für die Herstellung von High-Density-Polyethylen (HD-PE). Die Bedingungen bei der Herstellung der Träger und der Katalysatoren bestimmen die chemische Zusammensetzung, Porenstruktur, Teilchengröße und Form der Katalysatoren.
- 15 lysatoren. Vor der Polymerisation werden die Katalysatoren bei hohen Temperaturen aktiviert, um Chrom auf der Katalysatoroberfläche als Cr(VI)-Spezies zu stabilisieren. Diese Spezies wird durch Zugabe von Ethen oder von zusätzlichen Reduktionsmitteln reduziert, um die katalytisch aktive Spezies auszubilden, die die Polymerisation katalysiert. Die Zusammensetzung des Katalysatorträgers sowie des Katalysators, seine Struktur und die Aktivierungsbedingungen haben einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Katalysators im Polymerisationsverfahren, die Aktivität des Katalysators, die Struktur und die Eigenschaften des entstehenden Polymers.
- 20
- 25 DE-A 25 40 279 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen, der geeignet ist, leicht verarbeitbare Olefinpolymerisate mit niedriger Schmelzviskosität herzustellen, ohne Einsatz großer Mengen Wasserstoff als Molekulargewichtsregler. In diesem Verfahren

wird zunächst ein feinteiliges Kieselsäure-Xerogel hergestellt, ausgehend von einem 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogels, Extrahieren des Wassers aus dem Hydrogel, Trocknung (Xerogel-Bildung), Mahlen und Sieben des Xerogels. Anschließend wird das Xerogel mit  
5 Chromoxid oder einer in Chromoxid übergehenden Chromverbindung beladen und aktiviert. Dabei geht man von einem kugelförmigen Kieselsäure-Hydrogel aus, das einen Teilchendurchmesser von 1 bis 8 mm aufweist.

EP-A 0 263 525, DE-A 36 40 802 und DE-A 36 40 803 betreffen Weiterbildungen des in DE-A 25 40 279 offenbarten Verfahrens zur Herstellung eines Katalysators für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen.  
10

So wird in EP-A 0 263 525 ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Copolymeren des Ethens mit dem gemäß DE-A 25 40 279 hergestellten Katalysator und einem Alkylolithium als Cokatalysator beschrieben. Das Alkylolithium dient dabei dazu, die Produktivität des Katalysators zu erhöhen, die Induktionszeit der Polymerisation und die Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Verunreinigungen zu verringern sowie Polymerisate mit günstigen morphologischen Eigenschaften bereitzustellen.  
15

20

DE-A 36 40 802 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von griesförmigen Ethen-Homopolymerisaten und Ethen-Copolymerisaten, in dem ein Katalysator auf der Grundlage des Verfahrens der DE-A 25 40 279 hergestellt wird, der eine enge Korngrößenverteilung aufweist, so dass Polymerisate mit einer steuerbaren, optimalen Kornmorphologie hergestellt werden können. Gemäß DE-A 36 40 803 wird dieser Katalysator zusammen mit einem Lithiumalkyl als Cokatalysator eingesetzt.  
25

Von entscheidender Bedeutung für das Porenvolumen des Katalysatorträgers, der gemäß dem in DE-A 25 40 279 offenbarten Verfahren hergestellt wird, ist die Extraktion des Wassers aus dem eingesetzten Hydrogel. Diese wird mit einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und dauert im allgemeinen ca. 12 Stunden.

5    Somit ist die Extraktion der kapazitätsbestimmende Schritt in dem Verfahren gemäß DE-A 25 40 279.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens gemäß DE-A 25 40 279 zur Herstellung eines Katalysatorträgers auf der Basis

10    von Kieselgel sowie eines Kieselgel-geträgerten Chromoxidkatalysators. Dabei soll das Verfahren insbesondere zeitlich effizienter durchgeführt werden als die bekannten Verfahren, durch eine Verkürzung der Extraktionszeit, wobei der Katalysator seine hervorragenden Eigenschaften beibehalten soll.

15    Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers gelöst, umfassend:

- 20    a)    Herstellung eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) enthaltenden Kieselsäure-Hydrogels, dessen Partikel weitgehend kugelförmig sind, durch
- 25       a1)    Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,
- a2)    tropfenförmiges Versprühen des dabei entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,
- a3)    Erstarrenlassen des Hydrosols in dem gasförmigen Medium zu Hydrogel-Teilchen,

- a4) Waschen der so erhaltenen, weitgehend kugelförmigen Hydrogel-Teilchen zum Befreien des Hydrogels von Salzen,
  - b) Extraktion der Hydrogel-Teilchen mit einem Alkohol bis mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers entfernt sind,
  - 5 c) Trocknung des erhaltenen Hydrogels, bis bei Temperaturen von  $\geq 160^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck unter Verwendung eines inerten Schleppgases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt (Xerogel-Bildung),
  - d) Einstellen der gewünschten Teilchengröße des erhaltenen Xerogels.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrogel-Teilchen vor der Extraktion eine Teilchengröße von  $\geq 8$  mm aufweisen.

Die Extraktion des Wassers mit einem Alkohol erfolgt wesentlich schneller, wenn die Hydrogel-Teilchen einen Durchmesser von  $\geq 8$  mm, bevorzugt im Bereich von  
15 10 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 10 bis 12 mm aufweisen. Gleichzeitig stellt man als Folgeeffekt einen um ca. 20 % reduzierten Alkoholverbrauch, verglichen mit bekannten Verfahren, fest. Somit wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht.

20 Die Extraktion erfolgt im allgemeinen in einem Zeitraum von 1 bis 10 Stunden, bevorzugt von 4 bis 8 Stunden, besonders bevorzugt von 2 bis 6 Stunden. Somit kann die Gesamtdauer des Herstellungsverfahrens gegenüber bekannten Verfahren erheblich verkürzt werden.

25 **Stufe a)**

Charakteristisch für die Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Einsatz eines weitgehend kugelförmigen Kieselsäure-Hydrogels mit einem relativ

hohen Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 12 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 14 bis 20 Gew.-% (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ). Das Herstellverfahren dieses Kieselsäure-Hydrogels erfolgt durch die Stufen a1) bis a4), die in DE-A 25 40 279 und der darin zitierten Literatur im Einzelnen  
5 beschrieben sind.

Nach Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure, Stufe a1), wird das entstehende Kieselsäure-Hydrosol in ein gasförmiges Medium mittels einer Düse  
10 versprüht, Stufe a2). Das dabei eingesetzte Düsenmundstück führt dabei nach Erstarrenlassen des Hydrosols in dem gasförmigen Medium, Stufe a3), zu Hydrogel-Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, bei der im allgemeinen 90 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 98 Gew.-%, der Teilchen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 8 bis 15 mm aufweisen. Nach Waschen der Hydrogel-  
15 Teilchen, Stufe a4), bevorzugt mit ca. 50°C warmem, schwach ammoniakalischem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß, werden die kugelförmigen Teilchen gesiebt. Dabei werden Hydrogel-Teilchen mit einem Durchmesser von  $\geq 8$  mm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 10 bis 12 mm, isoliert und in ein Extraktionsgefäß überführt.

20

#### Stufe b)

Die Extraktion des Wassers aus dem Kieselsäure-Hydrogel mittels eines Alkohols kann in üblichen Extraktionsvorrichtungen, beispielsweise einem Säulenextraktor im Gleich- oder Gegenstrom, erfolgen.

25

Als Alkohole sind bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkohole wie tert.-Butanol, i-Propanol, Ethanol und Methanol geeignet. Dabei kann auch ein Gemisch verschiedener Alkohole eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt wird Methanol eingesetzt.

Der eingesetzte Alkohol sollte vor der Extraktion weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, Wasser enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Kieselsäure-Hydrogelteilchen zur Extraktion des Wassers in ein Extraktionsgefäß überführt, und es wird so viel Alkohol zugegeben, bis die Hydrogel-Teilchen mit dem Alkohol bedeckt sind. Anschließend lässt man den Alkohol ablaufen und füllt erneut mit frischem Alkohol auf. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers entfernt sind.

#### Stufe c) und Stufe d)

Das nach der Extraktion erhaltene Hydrogel wird in einer üblichen Trockenvorrichtung im allgemeinen bei Temperaturen von  $\geq 160^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt im Bereich von 165 bis  $190^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bei ca.  $180^{\circ}\text{C}$ , und einem Druck im Bereich von 600 bis 1060 mbar, bevorzugt von 900 bis 1060 mbar, besonders bevorzugt bei etwa Normaldruck, getrocknet, wobei ein inertes Schleppgas, bevorzugt Stickstoff, verwendet wird. Dabei wird so lange getrocknet, bis der Gewichtsverlust, gemessen mit Thermogravimetrie, bei  $160^{\circ}\text{C} < 10$  Gew.-%, bevorzugt  $< 5$  Gew.-% beträgt (Xerogel-Bildung).

Anschließend wird die gewünschte Teilchengröße des Xerogels, z.B. durch Vermahlen in einer Stiftmühle oder Pralltellermühle und anschließendes Sieben, auf einen Durchmesser von im Bereich von 1 bis 700  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 1 bis 250  $\mu\text{m}$ , eingestellt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Xerogel-Teilchen dienen als Katalysatorträger für Chromoxid-Katalysatoren zur Polymerisation

ungesättigter Verbindungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Katalysatorträger, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Herstellung der Chromoxid-Katalysatoren erfolgt vorzugsweise durch Beladen des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers mit einer Chromverbindung, indem

- e) das erfindungsgemäß erhaltene Xerogel mittels einer 0,05 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen der Stufe f) in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Alkohol, der maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, durch Verdampfen des Alkohols mit der gewünschten Menge Chrom beladen wird, und
- f) das resultierende Produkt in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min erhitzt wird.

Stufe e) und Stufe f) erfolgen dabei wie in DE-A 25 40 279 beschrieben.

#### Stufe e)

- Als Alkohol wird in Stufe e) dabei vorzugsweise ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol, besonders bevorzugt Methanol, eingesetzt. Geeignete Chromverbindungen sind beispielsweise Chromtrioxid sowie lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure wie Acetat, Oxalat, Sulfat oder Nitrat. Besonders bevorzugt werden Salze von solchen Säuren eingesetzt, die beim Aktivieren rückstandsfrei in Chrom(VI) übergehen, wie Chrom(III)nitrat-nona-hydrat.



Das Xerogel wird mit dem Alkohol durchmischt, beispielsweise in einem Doppelkonusmischer, und der Alkohol und gegebenenfalls Wasser werden bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, bevorzugt von 130 bis 150°C, und Drücken im Bereich von 10 mbar bis 1 bar, bevorzugt von 300 bis 900 mbar, abdestilliert.

5

#### Stufe f)

Die Aktivierung des Katalysators (Stufe f)) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C, besonders bevorzugt von 500 bis 800°C, über einen Zeitraum von bevorzugt 60 bis 1000 min, besonders bevorzugt von 200 bis 800 min, beispielsweise in einem von Luft durchströmten Wirbelbett.

10

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Katalysator erhältlich, mit einem Chromgehalt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,9 Gew.-% bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Dieser Katalysator ist zur Homo- und Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Bevorzugt werden als ungesättigte Verbindungen Ethen oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefine eingesetzt.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Chromoxid-Katalysators. Die Polymerisation kann in üblicher Weise erfolgen, wobei eine Polymerisation in Suspension oder in der Gasphase bevorzugt ist.

20

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

25

**Beispiel 1 (erfindungsgemäß)***Herstellung des Trägerstoffs (Xerogel)*

Es wurde eine in der Figur der US 3,872,217 dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammern betrug 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmischstrecke) 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer war eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Mineralsäure angebracht. Es schlossen sich vier weitere Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlaufrichtung für die Wasserglaslösung an, wobei der Abstand der Bohrungen voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm betrug. Für die primäre Mischzone war demnach das Verhältnis von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10:1. Für die sich anschließende sekundäre Mischzone lag dieses Verhältnis bei etwa 15:1. Als Spritzmundstück wurde ein Rohrstück definierten Durchmessers über das Austrittsende des Kunststoffschlauches geschoben.

Beschickt wurde diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33 gew.-%-iger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von ca. 3 bar sowie 1100 l/h Wasserglaslösung (hergestellt aus technischem Wasserglas mit 27 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 8 Gew.-% Na<sub>2</sub>O durch Verdünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von ebenfalls ca. 3 bar. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgekleideten Mischkammer wurde durch fortschreitende Neutralisation ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 gebildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa 0,1 Sekunden in der Nachmischzone verblieb, bevor es durch das Düsenmundstück als flächenförmiger Flüssigkeitsstrahl in die Atmosphäre gespritzt wurde. Der Strahl zerteilte sich während des Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Oberflächenspannung in eine weitgehend kugelige Form

übergangen und die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu Hydrogel-Kugeln erstarrten. Der Durchmesser des Düsenmundstücks wurde so eingestellt, dass Kugeln mit der folgenden Kornverteilung erhalten wurden:

< 8mm	0,8 Gew.-%
8 – 10 mm	32,7 Gew.-%
10 – 12 mm	38,2 Gew.-%
12 – 15 mm	26,6 Gew.-%
> 15 mm	1,7 Gew.-%

5

Die Kugeln hatten eine glatte Oberfläche, waren klar und enthielten 17 Gew.-% SiO<sub>2</sub>.

10 Durch Sieben isolierte man die Kugeln, die einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 15 mm hatten und füllte 420 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsgefäß. Man ließ so lange Methanol zulaufen, bis die Kugeln mit Flüssigkeit bedeckt waren. Danach ließ man die Flüssigkeit ablaufen und füllte erneut mit Methanol auf. Diesen Vorgang wiederholte man so lange, bis die Dichte des ablaufenden Methanol-Wassergemisches  $\leq 0,805$  g/ml (bei 20°C) war. Die Extraktionsdauer betrug  
15 5 Stunden und es wurden 1960 l Methanol verbraucht.

Das dabei erhaltene Material wurde bei 180°C und Normaldruck unter Verwendung von 200°C heißem Stickstoff als Schleppgas so lange getrocknet, bis der Gewichtsverlust, festgestellt mit Thermogravimetrie, bei 160°C kleiner 10 %  
20 beträgt.

Anschließend wurde das getrocknete Xerogel mit einer Stiftmühle vermahlen und durch Sieben die Xerogel-Trägerteilchen isoliert, die einen Durchmesser von 1 bis 250 µm aufwiesen.

5 *Herstellung des Katalysators*

10 kg des beschriebenen Xerogelträgers wurden mit 17 l einer 5,4 gew.-%-igen Lösung von Chrom(III)nitrat-nona-hydrat mit Methanol in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mixers wurde dann im Vakuum das Methanol abdestilliert.

10

Der so gewonnene Katalysator hatte einen analytisch ermittelten Gehalt von 1 Gew.-% Cr.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

15

Zur Herstellung des Trägerstoffs wird wie in Beispiel 1 verfahren. Durch Veränderung des Durchmessers des Düsenmundstücks werden Hydrogel-Kugeln mit folgender Kornverteilung erhalten:

> 8 mm	10 Gew.-%
6 – 8 mm	45 Gew.-%
4 – 6 mm	34 Gew.-%
< 4 mm	11 Gew.-%

20

Durch Sieben isolierte man die Kugeln, die einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 mm hatten und füllte 420 kg dieser Kugeln in ein Extraktionsgefäß. Man ließ

so lange Methanol zulaufen, bis die Kugeln mit Flüssigkeit bedeckt waren. Danach ließ man die Flüssigkeit ablaufen und füllte erneut mit Methanol auf. Diesen Vorgang wiederholte man so lange, bis die Dichte des ablaufenden Methanol-Wassergemisches  $\leq 0,805$  g/ml (bei 20°C) war. Die Extraktionsdauer  
5 betrug 12 Stunden und es wurden 2700 l Methanol verbraucht.

\* \* \* \* \*

### Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers, umfassend:
- a) Herstellung eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als  $\text{SiO}_2$ )  
enthaltenden Kieselsäure-Hydrogels, dessen Partikel weitgehend  
kugelförmig sind, durch
- 10 a1) Einbringen einer Natrium- bzw. Kalium-Wasserglaslösung  
in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure,  
sowohl längs als auch tangential zum Strom,
- a2) tropfenförmiges Versprühen des dabei entstehenden Kiesel-  
säure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,
- 15 a3) Erstarrenlassen des Hydrosols in dem gasförmigen Medium  
zu Hydrogel-Teilchen,
- a4) Waschen der so erhaltenen, weitgehend kugelförmigen  
Hydrogel-Teilchen zum Befreien des Hydrogels von Salzen,
- b) Extraktion der Hydrogel-Teilchen mit einem Alkohol, bis min-  
destens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers entfernt sind,
- 20 c) Trocknung des erhaltenen Hydrogels, bis bei Temperaturen von  
 $\geq 160^\circ\text{C}$  bei Normaldruck unter Verwendung eines inerten  
Schleppgases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt (Xero-  
gel-Bildung)
- d) Einstellen der gewünschten Teilchengröße des erhaltenen Xerogels,  
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrogel-Teilchen vor der Extraktion  
eine Teilchengröße von  $\geq 8$  mm aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrogel-Teilchen eine Teilchengröße im Bereich von 10 bis 15 mm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktionsdauer in Stufe b) 4 bis 8 Stunden beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohol als Extraktionsmittel eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Methanol eingesetzt wird.
6. Katalysatorträger, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen, worin ein Katalysatorträger gemäß Anspruch 6 mit einer Chromverbindung beladen wird, indem
  - e) das gemäß Anspruch 1 erhaltene Xerogel mittels einer 0,05 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen der Stufe f) in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Alkohol, der maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, durch Verdampfen des Alkohols mit der gewünschten Menge Chrom beladen wird, und
  - f) das resultierende Produkt in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, auf Temperaturen im

Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min erhitzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in  
5 Stufe e) Methanol ist.
9. Katalysator, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8.
10. Katalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Chrom-  
10 gehalt des Katalysators 0,7 bis 1,5 Gew.-% Chrom, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, beträgt.
11. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, in dem ein Olefin oder ein  
Olefingemisch in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert wird, da-  
15 durch gekennzeichnet, dass ein Katalysator gemäß Anspruch 9 oder 10 eingesetzt wird.
12. Polyolefin, herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/08636

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F4/24 C01B33/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 40 279 A (BASF AG) 24 March 1977 (1977-03-24) cited in the application page 6, line 3	1
A	DE 42 31 749 A (BASF AG) 24 March 1994 (1994-03-24) page 5, line 7 - line 54	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2001

Date of mailing of the international search report

09/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2540279 A	24-03-1977	AT 347122 B	11-12-1978
		AT 668276 A	15-04-1978
		BE 846093 A	10-03-1977
		FR 2323703 A	08-04-1977
		GB 1550951 A	22-08-1979
		GB 1550952 A	22-08-1979
		JP 1314297 C	28-04-1986
		JP 52033984 A	15-03-1977
		JP 60038405 B	31-08-1985
DE 4231749 A	24-03-1994	DE 59305319 D	13-03-1997
		EP 0589350 A	30-03-1994
		ES 2096823 T	16-03-1997
		FI 934151 A	24-03-1994
		HU 65998 A,B	29-08-1994
		US 5455216 A	03-10-1995
		US 5625013 A	29-04-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08636

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F4/24 C01B33/193

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 40 279 A (BASF AG) 24. März 1977 (1977-03-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 3	1
A	DE 42 31 749 A (BASF AG) 24. März 1994 (1994-03-24) Seite 5, Zeile 7 - Zeile 54	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung ... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2540279 A	24-03-1977	AT 347122 B	11-12-1978
		AT 668276 A	15-04-1978
		BE 846093 A	10-03-1977
		FR 2323703 A	08-04-1977
		GB 1550951 A	22-08-1979
		GB 1550952 A	22-08-1979
		JP 1314297 C	28-04-1986
		JP 52033984 A	15-03-1977
		JP 60038405 B	31-08-1985
DE 4231749 A	24-03-1994	DE 59305319 D	13-03-1997
		EP 0589350 A	30-03-1994
		ES 2096823 T	16-03-1997
		FI 934151 A	24-03-1994
		HU 65998 A, B	29-08-1994
		US 5455216 A	03-10-1995
		US 5625013 A	29-04-1997